

УДК 543.645:543.544.5.068.7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТОЦИАНОВ И ХЛОРОГЕНОВЫХ КИСЛОТ В ПЛОДАХ РАСТЕНИЙ РОДА АРОНИЯ: ОПЫТ ХЕМОСИСТЕМАТИКИ

© В.И. Дейнека^{1*}, М.Ю. Третьяков¹, Е.Ю. Олейниц¹, А.А. Павлов¹, Л.А. Дейнека¹, И.П. Блинова¹, Л.А. Манохина²

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Белгород, 308015 (Россия),
e-mail: deineka@bsu.edu.ru

² Белгородский государственный аграрный университет, ул. Вавилова, 1, Майский, Белгородская область, 308503 (Россия)

Исследованы плоды аронии нескольких видов на содержание антоцианов и хлорогеновых кислот. Установлено, что ошибки в определении видов аронии могут быть исключены при использовании количественных соотношений между основными антоцианами – цианидин-3-галактозидом (Cy3Gala, основной компонент), цианидин-3-арабинозидом (Cy3Ara), цианидин-3-глюкозидом (Cy3Glu) и цианидин-3-ксилозидом (Cy3Xyl). Наивысший уровень накопления суммы антоцианов найден для *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott., но для этого вида характерно наименьшее накопление Cy3Glu (не более 0.8 моль % от суммы антоцианов) и Cy3Xyl (не более 1.5 моль % от суммы антоцианов), по сравнению с *A. prunifolia* (Marshall) Rehder и *A. mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul., которую часто принимают за аронию черноплодную. Еще надежнее отличается *A. melanocarpa* от остальных видов по содержанию в плодах хлорогеновых кислот. Так, в плодах *A. melanocarpa* накапливаются в качестве основной хлорогеновой кислоты 3-кофеоилхинная (3CQA, около 69.4 моль% от суммы хлорогеновых кислот) и, в меньших, но сопоставимых количествах 5-кофеоилхинная (5CQA) и 4-кофеоилхинная (4CQA), на которые приходится около 14 моль%. В плодах остальных видов аронии уровни накопления 3CQA и 5CQA сопоставимы, но могут варьировать с изменением преобладающего компонента, а накопление 4CQA характеристически невелико (менее 3.5 моль%). В работе обсуждаются и экспериментально подтверждаются некоторые ошибки, допускаемые при пробоподготовке образцов плодов аронии перед качественным и количественным определением антоцианов, и предлагается метод их исключаящий.

Ключевые слова: виды рода *Aronia*, антоцианы, хлорогеновые кислоты, хемосистематика

Введение

В Государственную фармакопею РФ включена ФС.2.5.0002.15 «Аронии черноплодной свежие плоды». Значимость аронии в медицине связана с высоким уровнем накопления антоцианов – важнейших

Дейнека Виктор Иванович – доктор химических наук, профессор кафедры общей химии,
e-mail: deineka@bsu.edu.ru

Третьяков Михаил Юрьевич – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник,
e-mail: tretyakovmiy@gmail.com

Олейниц Елена Юрьевна – аспирант,
e-mail: 812887@bsu.edu.ru

Павлов Александр Алексеевич – магистрант,
e-mail: 1042597@bsu.edu.ru

Дейнека Людмила Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии,
e-mail: deyneka@bsu.edu.ru

Блинова Ирина Петровна – кандидат химических наук, доцент кафедры общей химии, e-mail: blinova@bsu.edu.ru

Манохина Лариса Андреевна – кандидат биологических наук, доцент кафедры химии,
e-mail: andrejmanokhin@yandex.ru

природных водорастворимых антиоксидантов, накапливающихся в плодах [1]. В работе [2] отмечается, что *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott является мало декоративным, трудно искореняемым сорняком с практически несъедобными (!) плодами. Данное противоречие обусловлено тем, что растение известное нам под народным названием «черноплодная рябина» было выведено в России Мичуриным И.В. и из России распространилось в Европу и даже в Северную Америку. Поэтому велика вероятность того, что в названии вида в ФС и в заголовках многочисленных публикаций (как в отечественной, так и в зарубежной научной литературе) употребляют неверное название.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Данное утверждение подтверждается зарубежными публикациями [3], в которых указывается, что родиной аронии является Северная Америка, где естественно произрастают диплоидный вид *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott (под названием «black chokeberry»), тетраплоидный *A. prunifolia* (Marshall) Rehder («purple chokeberry») рассматриваемый как естественный гибрид *A. arbutifolia* (L.) Pers. × *A. melanocarpa* (Michx.) Elliott и третий вид с красными плодами *A. arbutifolia* (L.) Pers. («red chokeberry»). Кроме того, к настоящему времени выделяют четвертый гибридный тетраплоидный вид *A. mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul. стабилизировавшийся благодаря апомиксису, генетическое происхождение которого дискуссионно: по одним данным данный вид является гибридом *A. prunifolia* × *A. melanocarpa* [4] по другим *A. prunifolia* × *Sorbus aucuparia* L. [3]. При этом *A. prunifolia*, *A. mitschurinii* и *A. arbutifolia* известны только как тетраплоидные (4n) за одним исключением – триплоидности (3n) одного растения вида *A. prunifolia*. [5]. Именно арония Мичурина с темно окрашенными плодами широко выращивается в садах Восточной Европы (особенно в Польше), в России, в Скандинавских странах, а с недавних пор и в США [3]. К этому виду аронии относятся популярные сорта: «Викинг», «Неро», «Галичанка», «Маккензи», «Арон» и некоторые другие [3]. В работе [6] с применением технологии (AFLP), представляющей комбинацию методов ПДРФ (полиморфизм длин рестрикционных фрагментов) и ПЦР (полимеразная цепная реакция) при исследовании аронии Мичурина авторы установили, что данный гибрид получен обратным скрещиванием *Aronia melanocarpa* с F1 гибридом *Sorbus aucuparia* L. × *A. melanocarpa*. Соответственно, повсеместно выращиваемая крупноплодная арония Мичурина только на 75% является *A. melanocarpa* и на 25% относится к рябине обыкновенной. Разумеется, включенные в Фармакопею России плоды аронии должны называться плодами *A. mitschurinii*, хотя, как следует из предыдущего материала, и название «черноплодная рябина» не лишено основания.

В работе [7] для дифференциации видов аронии был проанализирован состав фенольных соединений, экстрагируемых из плодов растения. При этом было установлено, что наивысший уровень накопления антоцианов характерен для *A. melanocarpa*, а наивысший суммарный уровень накопления фенольных соединений – в *A. prunifolia*, хотя биосинтез этих соединений может зависеть от условий выращивания.

Цель настоящей работы – определение химических маркеров, которые могут быть использованы при дифференциации видов аронии, необходимых для надежной стандартизации фармакопейного материала.

Экспериментальная часть

Виды аронии выращивались в Ботаническом саду НИУ БелГУ, сбор плодов осуществлялся в сентябре 2018 г.: мелкие (масса 10 шт. 3.5–4.0 г) плотные блестящие плоды (признаки, указанные в работе [8]) *A. melanocarpa*; более крупные (масса 10 шт. 7.5 – 8.0 г) плоды *A. prunifolia*, дерево которого отличалось специфической формой листьев, и примерно такого же размера плоды матовые черного цвета *A. mitschurinii* (масса 10 шт. – 6.2–7.4 г). Похожие на последний образец по форме и окраске плоды аронии из четырех приусадебных участков были собраны в сентябре 2018 г.

Состав антоцианов экстрактов плодов аронии различных видов определяли методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с диодно-матричным и масс-спектрометрическим детектированием. Хроматограммы записывали на хроматографе Agilent 1200 Infinity. Хроматографические колонки: а) 4.6×150 мм Symmetry C18, 3.5 мкм и б) 2.1×150 мм Komasil 100-5C18 использовали только при диодно-матричном детектировании (а) и при комбинации двух последовательно соединенных детекторов (б). Разделение выполняли при градиентном элюировании, используя подвижные фазы А – 10 об.% муравьиной кислоты и 6 об.% ацетонитрила в воде и Б – 10 об.% муравьиной кислоты и 20 об. % ацетонитрила в воде. Программа градиента I: 0 мин – 0% Б, 10 мин. – 0% Б (изократическая выдержка); 20 мин. – 100 % А, 21 мин. – 0% Б и 30 мин. – 0% Б (кондиционирование колонки). Программа градиента II: 0 мин – 0% Б, 20 мин. – 100% Б; 30 мин. – 100% А, 31 мин. – 0% Б и 40 мин. – 0% Б (кондиционирование колонки). Расход подвижной фазы 0.8 мл/мин для колонки а) и 0.25 мл/мин для колонки б). Температура термостата колонки 40 °С. Хроматограмму записывали при длине волны 324 нм при определении хлорогеновых кислот и 515 нм при определении антоцианов. Результаты хранили и обрабатывали с использованием программы Agilent ChemStation.

Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометре Shimadzu UV-2500 в соответствии с дифференциальным методом по ГОСТ Р 53773-2010. Продукция соковая. Методы определения антоцианинов. Для этого измеряли оптическую плотность растворов при pH = 1 и при pH = 4.5, пересчитывая результат на цианидин-3-глюкозид хлорид.

Обсуждение результатов

Пробоподготовка. В соответствии с ФС.2.5.0002.15 «Аронии черноплодной свежие плоды» экстракцию антоцианов следует осуществлять этиловым спиртом (96%) с добавками хлористоводородной кислоты при

комнатной температуре в течение 120 мин. Для последующего определения антоцианов методом ВЭЖХ экстракция этанолом не удобна вследствие высокой элюирующей способности этанола и коррозионной неустойчивости хроматографической системы (колонок) к HCl. Более высокая элюирующая способность растворителя пробы по сравнению с применяемой подвижной фазой является причиной появления артефактных пиков на хроматограммах [9]. По этой причине мы разработали иной подход, по которому на первой стадии измельченные плоды настаивают в 0.1 М водном растворе соляной кислоты в течение суток. Такой подход не только удобен, но и желателен, поскольку нефлавилиевые формы антоцианов, которые могут присутствовать в исходном сырье, успеют за это время практически полностью перейти во флавилиевую форму [10], по абсорбции которой выполняют расчет содержания антоцианов с использованием дифференциального спектрофотометрического метода. В случае плодов аронии черноплодной, по нашим данным, при перезревании, при сушке или при хранении даже в бытовом холодильнике интенсивно образуются полимерные формы, поэтому применение измерения поглощения на одной длине волны (как, например, по ФС.2.5.0002.15) трудно считать корректным методом. В экстрактах плодов аронии, полученных в настоящей работе, с использованием дифференциальной спектрофотометрии установлено, что доля в суммарной оптической плотности при pH=1, приходящаяся на полимерные антоцианы, велика для всех исследованных нами объектов (табл. 1).

Обычно после отделения экстракта фильтрованием через бумажный фильтр следует провести повторные экстракции антоцианов из твердого остатка до исчерпывающей экстракции (обычно трех последовательных экстракций оказывается достаточным для извлечения более 98% антоцианов).

В работе [11] для эффективной экстракции антоцианов предлагалось нагревание на кипящей водяной бане. Этот способ не допустим при определении антоцианов, поскольку при столь жестких условиях происходит гидролиз гликозидных связей с образованием малоустойчивых агликонов (антоцианидинов). При нагревании экстракта аронии черноплодной 0.1 М водным раствором соляной кислоты при термостатировании даже при 90 °C в течение 45 мин степень гидролиза антоцианов превысила 20% (рис. 1). При этом электронные спектры поглощения, которые были практически одинаковыми для всех четырех 3-гликозидов аронии, заметно отличаются от спектра цианидина (см. вставку на рисунке 1), поэтому и спектрофотометрическое определение их суммы по абсорбции на одной длине волны (как в ФС.2.5.0002.15) не корректно.

В работе [12] экстракцию антоцианов из плодов аронии осуществляли дистиллированной водой, что также недопустимо, поскольку при повышении pH (начиная с pH=1) флавилиевая форма заменяется бесцветной формой псевдооснования, находящегося в равновесии с также мало окрашенными халконными формами [10]. Эти формы не отличаются особой устойчивостью, поэтому потери антоцианов могут быть значительными (рис. 2).

На второй стадии пробоподготовки для удаления полимерных и олигомерных сопутствующих экстрактивных веществ (но не полимерных антоцианов) и соляной кислоты (способных сократить срок службы хроматографической колонки от нескольких лет до нескольких недель) используют метод твердофазной экстракции. Для этого через подготовленный (активированный пропусканием 3 мл ацетона и 10 мл 0.1 М водного раствора соляной кислоты) насадочный картридж (патрон) ДИАПАК C18 пропускают экстракт до проскока первых окрашенных фракций. Затем антоцианы с сорбента элюируют экстрагентом с высокой элюирующей способностью, например, смесью 30 об.% муравьиной кислоты и 30 об.% ацетонитрила в воде, сразу после элюирования экстракт разбавляют дистиллированной водой в три раза (для предотвращения ацилирования антоцианов муравьиной кислотой); такой раствор может быть использован для хранения при 4 °C и прямого использования для ВЭЖХ определения.

Таблица 1. Антоцианы плодов видов аронии (*Aronia*)

№	Вид аронии	Доля видов антоцианов в смеси, моль %, по площадям пиков (n = 3)				Сумма антоцианов* мг на 100 г	Доля полимерных форм**, %
		Cy3Gala	Cy3Glu	Cy3Ara	Cy3Xyl		
1	<i>A. melanocarpa</i>	69.4±0.3	0.7±0.1	27.8±0.1	1.1±0.4	0.83±0.03	5.1
2	<i>A. ×prunifolia</i>	68.3±3.0	3.1±0.3	22.4±2.3	3.5±0.3	0.44±0.04	3.8
3	<i>A. mitschurinii</i>	66.4±0.2	3.3±0.2	24.6±0.7	4.2±0.4	0.70±0.08	4.4
4		72.0	2.6	20.7	1.0	н/о***	14.4
5	Плоды**	63.7	2.6	28.0	4.0	н/о	8.6
6		68.0	2.8	24.4	3.3	н/о	7.1
7		63.9	2.6	28.0	3.9	н/о	12.3

Примечания. * – в пересчете на цианидин-3-глюкозид хлорид; ** – доля оптической плотности, приходящаяся на полимерные формы, %; *** – с деревьев на личном подворье; **** – не определяли

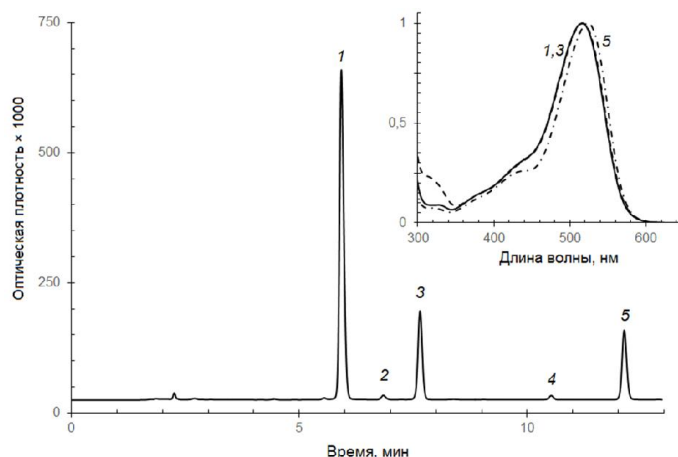


Рис. 1. Разделение антоцианов экстракта плодов *Aronia mitschurinii* при нагревании при 90 °С в течение 45 мин. Соединения: 1 – цианидин-3-галактозид, 2 – цианидин-3-глюкозид, 3 – цианидин-3-арабинозид; 4 – цианидин-3-ксилозид, 5 – цианидин. Колонка 4.6 × 150 мм Symmetry C18, 3.5 мкм. Элюирование градиентное II (см. текст). Детектор 515 нм

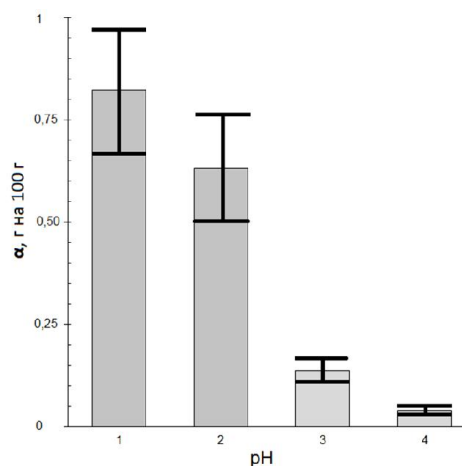


Рис. 2. Зависимость степени экстракции антоцианов от pH экстрагента (водный раствор HCl)

Определение видового состава антоцианов. Хроматограммы антоцианов плодов ароний различных видов представлены на рисунке 3, а результаты обработки хроматограмм сведены в таблице 1.

По представленным в таблице 1 данным набор антоцианов всех исследованных плодов оказался довольно близким. Во всех образцах доминировал цианидин-3-галактозид (Cy3Gala, 63–72% от суммы всех антоцианов), почти в три раза меньшей оказалась доля цианидин-3-арабинозида (Cy3Ara), а цианидин-3-глюкозид (Cy3Glu) и цианидин-3-ксилозид (Cy3Xyl) присутствовали в существенно меньшем количестве. При этом в плодах *A. melanocarpa* содержание минорных антоцианов несколько ниже, чем в других видах. По данному признаку (в дополнение к более крупному размеру плодов в сравнении с *A. melanocarpa*) плоды, собранные на индивидуальных участках садоводов-любителей, можно отнести к виду арония Мичурина.

Найденные в настоящей работе результаты в целом совпадают с опубликованными в научной литературе, но прямое сопоставление с литературными данными проблематично из-за путаницы с названием видов.

Определение состава хлорогеновых кислот в полах видов аронии. В работе [13] была исследована возможность использования ряда фенольных соединений для хемосистематики растений трибы яблоневые, в которой на полуколичественном уровне определяли накопление некоторых типов флавоноидов и хлорогеновых кислот. При этом отмечалось, что собственно хлорогеновая (5CQA) кислота присутствовала во всех исследованных родах, тогда как неохлорогеновая (3CQA) накапливалась в плодах растений не всех родов одинаково. По этой причине в настоящей работе мы исследовали на количественном уровне накопление и соотношение между изомерными хлорогеновыми кислотами.

В результате выполненных исследований оказалось, что в плодах *A. melanocarpa* накапливается примерно вдвое больше хлорогеновых кислот, чем в плодах остальных видов. Вдвое меньше доля, приходящаяся не только на 5CQA, но и (неожиданно) на криптохлорогеновую (4CQA) кислоты (рис. 4, табл. 2). Отметим, что 4CQA не обнаруживают в большинстве известных нам публикаций по фенольным кислотам плодов видов аронии (табл. 2), более того, в работе [14], специально направленной на определение фенольных кислот, хлорогеновые кислоты не были обнаружены вообще. По нашему опыту для разделения двух изомеров (5CQA и 4CQA) следует специально контролировать разделительную способность хроматографической системы по отношению к трем изомерным кислотам, обнаруживаемым, например, в кофе [15].

Отметим, что в случае аронии Мичурина, как и аронии сливистой, доли 3CQA и 5CQA сопоставимы, хотя колебания в долях изомеров характерны для растений из различных личных хозяйств, а доля, приходящаяся на 4CQA, оказывается характеристически маленькой. Это согласуется с получением аронии Мичурина за счет скрещивания аронии черноплодной с рябиной обыкновенной, поскольку для плодов рябины обыкновенной нами был найден состав хлорогеновых кислот с явным преобладанием 5-кофеилхиновой кислоты: 22.8% 3CQA, 70.4% 5CQA и 1.8% 4CQA.

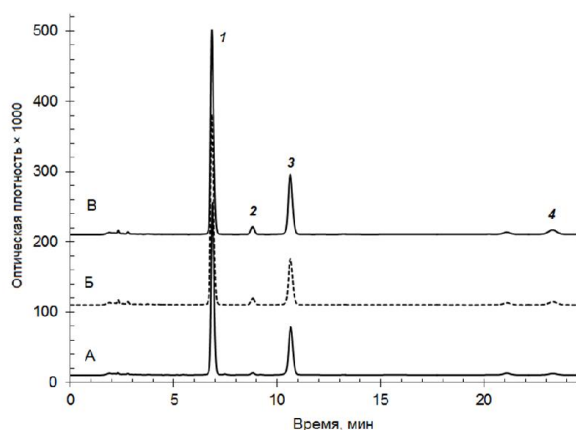


Рис. 3. Хроматограммы антоцианов плодов трех видов аронии
Виды аронии: А – *A. melanocarpa*, Б – *A. prunifolia*, В – *A. mitschurinii*. Соединения: 1 – цианидин-3-галактозид, 2 – цианидин-3-глюкозид, 3 – цианидин-3-арабинозид; 4 – цианидин-3-ксилозид. Колонка 4.6 × 150 мм Symmetry C18, 3.5 мкм. Элюирование градиентное I (см. текст). Детектор 515 нм

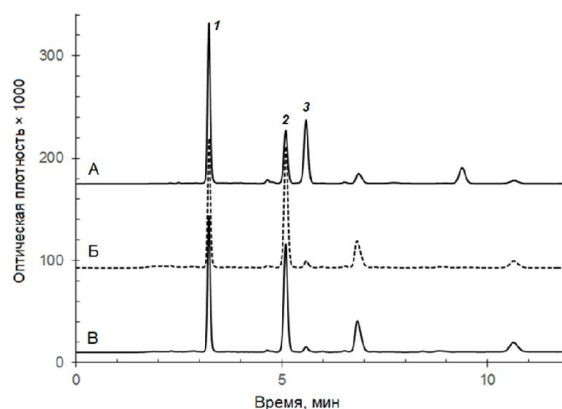


Рис. 4. Хроматограммы хлорогеновых кислот плодов трех видов аронии: А – *A. melanocarpa*, Б – *A. prunifolia*, В – *A. mitschurinii*. Соединения: 1 – 3-кофеилхинная, 2 – 5-кофеилхинная, 3 – 4-кофеилхинная кислоты. Колонка 4.6 × 150 мм Symmetry C18, 3.5 мкм. Элюирование градиентное I (см. текст). Детектор 324 нм

Таблица 2. Хлорогеновые кислоты плодов видов аронии (*Aronia*)

№	Вид аронии	Доля видов кислоты в смеси, моль %, по площадям пиков (n = 3)			Сумма хлорогеновых кислот, мг на 100 г
		3QCA	5CQA	4CQA	
1	<i>A. melanocarpa</i>	71.9±0.7	13.3±0.3	14.7±0.4	0.341±0.025
2	<i>A. ×prunifolia</i>	37.7±3.9	59.1±4.2	3.1±0.3	0.157±0.010
3	<i>A. mitschurinii</i>	52.3±4.3	45.2±4.4	2.6±0.1	0.177±0.028
4		48.3	49.2	3.4	н/о***
5	Плоды**	39.4	58.2	2.4	н/о
6		39.3	58.0	2.7	н/о
7		43.3	53.8	3.0	н/о

Примечания. * – в пересчете на цианидин-3-глюкозид хлорид; ** – с деревьев на личном подворье; *** – не определяли.

Выводы

Таким образом, хемосистематика видов рода арония может быть выполнена по анализу количественного и качественного состава антоцианов и хлорогеновых кислот. При пробоподготовке необходимо учитывать основные химические свойства антоцианов для исключения получения неверных качественных и количественных результатов, а при выборе условий для определения хлорогеновых кислот следует контролировать разделяющую способность используемой хроматографической системы относительно изомерных хлорогеновых кислот.

Список литературы

1. Сафронова И.В., Козлов В.А., Гольдина И.А., Гайдуль К.В. Арония черноплодная: биологическая активность и перспективы использования в медицине // Инновации и продовольственная безопасность. 2014. №3. С. 32–43.
2. Куклина А.Г. Натурализация аронии Мичурина в лесах европейской части России // Лесохозяйственная информация. 2015. №2. С. 46–56.
3. Brand M.H., Connolly B.A., Lanfang H., Levine L.H., Richards J.T., Shine S.M., Spencer L.E. Anthocyanins, total phenolics, ORAC and moisture content of wild and cultivated dark-fruited Aronia species // Scientia Horticulturae. 2017. Vol. 224. Pp. 332–342. DOI: 10.1016/j.scienta.2017.06.021.
4. Цвелев Н.Н. Род 35. Арония – *Aronia* Medik. // Флора Восточной Европы. СПб., 2001. Т. 10. С. 555–556.

5. Wangenstein H., Bräunlich M., Nikolic V., Malterud K.E., Slimestad R., Barsetta H. Anthocyanins, proanthocyanidins and total phenolics in four cultivars of aronia: Antioxidant and enzyme inhibitory effects // J. Funct. Foods. 2014. Vol. 7. Pp. 746–752. DOI: 10.1016/j.jff.2014.02.006.
6. Leonard P.J., Brand M.H., Connolly B.A., Obae S.G. Investigation of the origin of *Aronia mitschurinii* using amplified fragment length polymorphism analysis // HortScience. 2013. Vol. 48. Pp. 520–524.
7. Szopa A., Kokotkiewicz A., Kubica P., Banaszcak P., Wojtanowska-Krośniak A., Krośniak M., Marzec-Wroblewska U., Badura A., Zagrodzki P., Bucinski A., Luczkiewicz M., Ekiert H. Comparative analysis of different groups of phenolic compounds in fruit and leaf extracts of *Aronia* sp.: *A. melanocarpa*, *A. arbutifolia*, and *A. ×prunifolia* and their antioxidant activities // Eur. Food Res. Technol. 2017. Vol. 243. Pp. 1645–1657. DOI: 10.1007/s00217-017-2872-8.
8. Vinogradova-Maitulina Y., Grygorieva O., Vergun O., Brindza J. Morphological characteristics for fruits of *Aronia mitschurinii* A.K. Skvortsov & Maitul // Potravinárstvo Slovak J. Food Sci. 2017. Vol. 11. Pp. 754–760. DOI: 10.5219/845.
9. Дейнека В.И., Сидоров А.Н., Дейнека Л.А., Тыняная И.И. Пробоподготовка при ВЭЖХ определении антоцианов и бетацианинов. Эффект растворителя образца // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, вып. 3. С. 384–389.
10. Дейнека Л.А., Блинова И.П., Кульченко Я.И., Озер П.С., Саенко И.И., Дейнека В.И. Сохранность и переход между формами антоцианов в растворах // Успехи современного естествознания. 2016. №2. С. 16–20.
11. Логвинова Е.Е., Брежнева Т.А., Сливкин А.И., Самылина И.А., Берест И.С. Выбор оптимальных условий извлечение антоциановых соединений из высушенных и свежесобранных плодов рябины черноплодной // Вестник ВГУ, Сер. Химия. Биология. Фармация. 2014. №1. С. 122–125.
12. Логвинова Е.Е., Брежнева Т.А., Сливкин А.И., Перова И.Б., Эллер К.И. Сравнительный анализ антоциановых соединений плодов рябины черноплодной различных сортов методом ВЭЖХ // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. №1. С. 117–121.
13. Challice J.S. Phenolic compounds of the subfamily Pomoidae: A chemosystematic survey // Phytochem. 1973. Vol. 12. Pp. 1095–1101. DOI: 10.1016/S0031-9422(00)91339-6.
14. Szopa A., Ekiert H. Production of biologically active phenolic acids in *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott in vitro cultures cultivated on different variants of the Murashige and Skoog medium // Plant Growth Regul. 2014. Vol. 72. Pp. 51–58. DOI: 10.1007/s10725-013-9835-2.
15. Shan Y., Jin X., Cheng Y., Yan W. Simultaneous determination of chlorogenic acids in green coffee bean extracts with effective relative response factors // Internat. J. Food Prop. 2017. Vol. 20. Pp. 2028–2040. DOI: 10.1080/10942912.2016.1230746.

Поступила в редакцию 11 ноября 2018 г.

Принята к публикации 21 ноября 2018 г.

Для цитирования: Дейнека В.И., Третьяков М.Ю., Олейниц Е.Ю., Павлов А.А., Дейнека Л.А., Блинова И.П., Манохина Л.А. Определение антоцианов и хлорогеновых кислот в плодах растений рода арония: опыт хемосистематики // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 161–167. DOI: 10.14258/jcrpm.2019024601.

Deineka V.I.^{1*}, Tret'akov M.Yu.¹, Oleiniz E.Yu.¹, Pavlov A.A.¹, Deineka L.A.¹, Blinova I.P.¹, Manokhina L.A.² DETERMINATION OF ANTHOCYANINS AND CHLOROGENIC ACIDS IN FRUITS OF *ARONIA* GENUS: THE EXPERIENCE OF CHEMOSYSTEMETICS

¹ Belgorod State National Research University, ul. Pobedy, 85, Belgorod, 308015 (Russia), e-mail: deineka@bsu.edu.ru

² Belgorod State Agrarian University, ul. Vavilova 1, Maysky, Belgorod region, 308503 (Russia)

The fruits of several species of *Aronia* genus were studied on the content of anthocyanins and chlorogenic acids. It was found that errors in determining the *Aronia* species can be excluded by using quantitative ratios between the main anthocyanins – cyanidin-3-galactozide (Cy3Gala, the main component), cyanidin-3-arabinoside (Cy3Ara), cyanidin-3-glucoside (Cy3Glu) and cyanidin-3-xyloside (Cy3Xyl). The highest level of anthocyanin accumulation was found for *Aronia melanocarpa* (Michx.) Elliott. fruits. Meanwhile for the species differentiation the least accumulation in fruits of Cy3Glu (no more than 0.8% of the total anthocyanins) and Cy3Xyl (not more than 1.5 mole % of the amount of anthocyanins) may be explored in comparison with that of *A. prunifolia* (Marshall) Rehder and *A. mitschurinii* A. K. Skvortsov & Maitul., the latter being often mistaken for black chokeberry. Even more reliable for the differentiation is the content and ratio of isomeric chlorogenic acids in the fruits. So, fruits of *A. melanocarpa* accumulate as the main chlorogenic acid 3-caffeoylquinic acid (3CQA, about 69.4 mole % of the sum of chlorogenic acids) and, in smaller but comparable amounts 5-caffeoylquinic (5CQA) and 4-caffeoylquinic (4CQA) acids, which account for about 14 mole %. In fruits of other species of chokeberry accumulation levels of 3CQA and 5CQA are comparable, but may vary with the change of the dominant one, while the accumulation 4CQA is characteristically low (less than 3.5 mole %). The paper discusses and experimentally confirms some errors in the sample preparation of *Aronia* fruit samples before the qualitative and quantitative determination of anthocyanins, and proposes a method of excluding them.

Keywords: species of the genus *Aronia*, anthocyanins, chlorogenic acids, chemosystematics

References

1. Safronova I.V., Kozlov V.A., Gol'dina I.A., Gaydul' K.V. *Innovatsii i prodovol'stvennaya bezopasnost'*, 2014, no. 3, pp. 32–43. (in Russ.).
2. Kuklina A.G. *Lesokhozyaystvennaya in-formatsiya*, 2015, no. 2, pp. 46–56. (in Russ.).
3. Brand M.H., Connolly B.A., Lanfang H., Levine L.H., Richards J.T., Shine S.M., Spencer L.E. *Scientia Horticulturae*, 2017, vol. 224, pp. 332–342, DOI: 10.1016/j.scienta.2017.06.021.
4. Tsvelev N.N. *Flora Vostochnoy Yevropy*. [Flora of Eastern Europe]. St. Petersburg, 2001, vol. 10, pp. 555–556. (in Russ.).
5. Wangenstein H., Bräunlich M., Nikolic V., Malterud K.E., Slimestad R., Barsetta H. *J. Funct. Foods*, 2014, vol. 7, pp. 746–752, DOI: 10.1016/j.jff.2014.02.006.
6. Leonard P.J., Brand M.H., Connolly B.A., Obae S.G. *HortScience*, 2013, vol. 48, pp. 520–524.
7. Szopa A., Kokotkiewicz A., Kubica P., Banaszcak P., Wojtanowska-Krośniak A., Krośniak M., Marzec-Wroblewska U., Badura A., Zagrodzki P., Bucinski A., Luczkiewicz M., Ekiert H. *Eur. Food Res. Technol.*, 2017, vol. 243, pp. 1645–1657, DOI: 10.1007/s00217-017-2872-8.
8. Vinogradova-Maitulina Y., Grygorieva O., Vergun O., Brindza J. *Potravinarstvo Slovak J. Food Sci.*, 2017, vol. 11, pp. 754–760, DOI: 10.5219/845.
9. Deyneka V.I., Sidorov A.N., Deyneka L.A., Tynyanaya I.I. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 384–389. (in Russ.).
10. Deyneka L.A., Blinova I.P., Kul'chenko Y.A.I., Ozer P.S., Sayenko I.I., Deyneka V.I. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, 2016, no. 2, pp. 16–20. (in Russ.).
11. Logvinova Ye.Ye., Brezhneva T.A., Slivkin A.I., Samylina I.A., Berest I.S. *Vestnik VGU, Ser. Khimiya. Biologiya. Farmatsiya*, 2014, no. 1, pp. 122–125. (in Russ.).
12. Logvinova Ye.Ye., Brezhneva T.A., Slivkin A.I., Perova I.B., Eller K.I. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 117–121. (in Russ.).
13. Challice J.S. *Phytochem.*, 1973, vol. 12, pp. 1095–1101, DOI: 10.1016/S0031-9422(00)91339-6.
14. Szopa A., Ekiert H. *Plant Growth Regul.*, 2014, vol. 72, pp. 51–58, DOI: 10.1007/s10725-013-9835-2.
15. Shan Y., Jin X., Cheng Y., Yan W. *Internat. J. Food Prop.*, 2017, vol. 20, pp. 2028–2040, DOI: 10.1080/10942912.2016.1230746.

Received November 11, 2018

Accepted November 21, 2018

For citing: Deineka V.I., Tret'akov M.Yu., Oleiniz E.Yu., Pavlov A.A., Deineka L.A., Blinova I.P., Manokhina L.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 161–167. (in Russ.). DOI: 10.14258/jepm.2019024601.

* Corresponding author.

